

537,827

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION  
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété  
Intellectuelle  
Bureau international(43) Date de la publication internationale  
29 juillet 2004 (29.07.2004)

PCT

(10) Numéro de publication internationale  
**WO 2004/063428 A2**(51) Classification internationale des brevets<sup>7</sup> : C25D 15/02Pagnat, F-63310 Saint Andre Le Coq (FR). BARTHES,  
Philippe [FR/FR]; Regourd, F-46000 Cahors (FR).(21) Numéro de la demande internationale :  
PCT/FR2003/003625(74) Mandataires : SUEUR, Yvette etc.; Cabinet Sueur &  
L'Helgoualch, 109, boulevard Haussmann, F-75008 Paris  
(FR).(22) Date de dépôt international :  
8 décembre 2003 (08.12.2003)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :  
02/15507 9 décembre 2002 (09.12.2002) FR(81) États désignés (national) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,  
BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU,  
CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE,  
GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR,  
KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK,  
MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT,  
RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR,  
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :  
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE [FR/FR]; 3, rue Michel-Ange, F-75016 Paris  
(FR).(84) États désignés (régional) : brevet ARIPO (BW, GH, GM,  
KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet  
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet  
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,  
FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK,  
TR), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ,  
GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MAR-  
TIN, François [FR/FR]; 17, rue Paul Verlaine, F-31570  
Sainte Foy D'Aigrefeuille (FR). BONINO, Jean-Pierre  
[FR/FR]; 8, allée du Riou Maury, F-31320 Pechabou  
(FR). BACCHIN, Patrice [FR/FR]; 10, place de l'Eglise,  
F-31620 Gargas (FR). VAILLANT, Stéphane [FR/FR]; 3,  
rue du Maréchal Oudinot, F-81000 Albi (FR). FERRAGE,  
Eric [FR/FR]; 19, rue E.H. Guitard, F-31500 Toulouse  
(FR). VAUTRIN, William [FR/FR]; Route de Thuret,

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée  
dès réception de ce rapportEn ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-  
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et  
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de  
la Gazette du PCT.

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL CONSISTING OF A METAL MATRIX AND TALC

(54) Titre : MATERIAU COMPOSITE CONSTITUÉ PAR UNE MATRICE MÉTALLIQUE ET DU TALC.

(57) Abstract: The invention concerns a lubricating metal coating, and a method for making same. The material constituting the coating is a composite material comprising a metal matrix wherein are distributed sheet talc particles, the metal matrix consisting of a metal selected among Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu, W, Mo, Zn, Au, Ag, Pb, Sn or of an alloy of said metals, or of a metal-metalloid alloy. The coating is obtained by a method which consists in carrying out an electrodeposit using a solution of precursors of the metal matrix of the coating containing additionally suspended talc particles surface-modified by irreversible adsorption of a cellulose-derived compound by substituting all or part of the hydroxyl groups.

(57) Abrégé : L'invention concerne un revêtement métallique lubrifiant, et un procédé pour son élaboration. Le matériau constituant le revêtement est un matériau composite comprenant une matrice métallique au sein de laquelle sont réparties des particules de talc en feuillets, la matrice métallique étant constituée par un métal choisi parmi Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu, W, Mo, Zn, Au, Ag, Pb, Sn ou par un alliage de ces métaux, ou par un alliage métal-métalloïde. Le revêtement est obtenu par un procédé consistant à effectuer un dépôt électrolytique en utilisant une solution de précurseurs de la matrice métallique du revêtement qui contient en outre des particules de talc en suspension, modifiées en surface par adsorption irréversible d'un composé dérivé de cellulose par remplacement de tout ou partie des groupes hydroxyles.

WO 2004/063428 A2

## Matériau composite constitué par une matrice métallique et du talc

L'invention concerne un matériau composite, son utilisation comme revêtement métallique lubrifiant, et un procédé pour son élaboration.

Dans de nombreux domaines industriels tels que par  
5 exemple le transport, la connectique ou l'armement, on utilise des ensembles mécaniques dans lesquels des pièces en contact sont en mouvement les unes par rapport aux autres. Dans de nombreux cas, il est souhaitable de traiter les surfaces des pièces en contact afin de leur conférer, en  
10 plus de leurs propriétés de base, des propriétés lubrifiantes stables aux températures élevées, afin d'augmenter la durée de vie et la fiabilité des ensembles mécaniques dans lesquels des surfaces sont en contact.

Il est connu de déposer des revêtements composites  
15 lubrifiants par des procédés électrolytiques, soit par voie chimique (procédé electroless) soit par voie électrochimique. Un procédé de codépôt dit "electroless" sur un substrat est un procédé consistant à incorporer des particules au cours du processus de croissance d'un métal ou d'un  
20 alliage par oxydoréduction catalysée. Un procédé de codépôt par voie électrochimique consiste à incorporer des particules au cours du processus de croissance d'un métal ou d'un alliage sur un substrat à revêtir, à partir d'un électrolyte dans une cellule d'électrolyse.

25 Par exemple, le dépôt d'un revêtement lubrifiant de PTFE dans une matrice métallique à base de nickel par un procédé "electroless" à partir d'une suspension de PTFE dans une solution de précurseur de nickel est connu par X. Hu, et al., (Plating and surface finishing, Mars 1997).  
30 Mais les revêtements de cette nature ne sont pas stables, le PTFE étant détruit aux températures supérieures à 300°C. L'élaboration de dépôts antifriction de NiP incorporant des nanoparticules minérales de fullerene-WS<sub>2</sub> par un procédé "electroless" est décrite notamment par W. X. Chen, et al,

Advanced Engineering Materials, vol. 4, n° 9, Septembre 2002]. Par la technique "electroless", on peut également déposer des revêtements lubrifiants NiP-B<sub>4</sub>C [Cf. J. P. Ge, et al., Plating and surface finishing, octobre 1998].

5 En outre, des revêtements Ni-BN<sub>n</sub> sont décrits par M. Pushpavanam, et al., ((Metal Finishing, Juin 1995)) et des revêtements composites de nickel chargé en MoS<sub>2</sub> sont décrits par Yu-Chi Chang, et al., [Electrochimica Acta, vol. 43, Issues 3-4, 1998, p. 315-324]. Dans les deux cas, les  
10 revêtements peuvent être obtenus par voie électrochimique. Toutefois, les nitrures de bore ont des résistances chimiques très faibles en milieu acide et basique.

Le but de la présente invention est de fournir un matériau qui présente les propriétés de dureté et de résistance  
15 à l'usure requises de manière classique pour des pièces mécaniques en contact et en déplacement les unes par rapport aux autres dans un ensemble mécanique, et des propriétés lubrifiantes stables à des températures élevées, par exemple de l'ordre de 800°C. C'est pourquoi la présente invention a  
20 pour objet un matériau composite, son utilisation comme revêtement autolubrifiant d'un substrat, ainsi qu'un procédé pour son élaboration.

Le matériau composite selon l'invention est constitué par une matrice métallique au sein de laquelle sont  
25 réparties des particules de talc en feuillets,. Il est caractérisé en ce que les particules de talc portent à leur surface un composé dérivé de cellulose, fixé par remplacement de tout ou partie des groupes hydroxyles.

La matrice métallique peut être constituée par un métal  
30 choisi parmi Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu, W, Mo, Zn, Au, Ag, Pb, Sn, par un composé intermétallique ou un alliage de plusieurs métaux choisis parmi les métaux précités, ou par un alliage d'un ou plusieurs desdits métaux avec un métalloïde. Les matériaux composites dont la matrice est le  
35 nickel, un alliage métallique de nickel avec d'autres métaux, ou un alliage de nickel avec un métalloïde (par exemple NiP) sont particulièrement intéressants.

Le talc non modifié est un silicate de magnésium répondant à la formule  $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$  qui fait partie de la famille des phyllosilicates et se présente sous forme d'un empilement de feuillets. Le feuillet élémentaire a une épaisseur de 0,9 nm. Il perd son eau de constitution vers 800°C et se décompose vers 950°C. Les propriétés qu'il confère à un matériau composite sont par conséquent stables jusqu'à 950°C.

La présence de particules de talc modifiées dans le matériau composite selon l'invention peut être déterminée à l'aide de diverses technique d'analyse. Les images de Microscopie Electronique à Balayage (MEB) montrent que le talc traité possède en surface des groupements dérivés de cellulose de taille micrométrique. Les analyses par microscopie électronique à balayage par dispersion d'énergie des photons X (MEB-EDX) après métallisation par Au, par MEB basse tension, ou par spectroscopie d'électrons pour analyse chimique (ESCA) donnent des quantités de C, qui montrent la présence d'un composé organique en surface. La diffraction des rayons X, grâce à l'utilisation de détecteurs multiéléments et de la diminution de la taille du spot d'analyse (10 à 100  $\mu^2$ ), permet de confirmer l'existence de dérivés de cellulose à la surface des particules de talc, la taille du spot et la taille des groupements de dérivés de cellulose sur le talc étant sensiblement identiques. La spectrométrie Infrarouge à Transformée de Fourier en réflectance diffuse montre la présence de bandes de vibration propres au talc ainsi que de bandes de vibration propres aux groupements liés aux carbones du dérivé de cellulose, les positions des bandes de vibration respectives étant différentes. Les mêmes études peuvent être faites en RAMAN (laser ponctuel). L'enrobage des particules de talc par un dérivé de cellulose dans le matériau composite de l'invention peut aussi être mis en évidence par la technique micro-PIXE (émission de rayons X induite par des particules) qui permet une analyse chimique de l'ordre du micromètre, et par la technique de l'EXAFS (absorption de rayons X par la structure fine) qui

permet la détermination des ligands de l'atome sondé et des distances inter-atomiques autour du ligand jusqu'à 6 nm.

Il apparaît que l'introduction de talc, qui est un matériau relativement tendre, dans la matrice métallique, ne  
5 modifie pas les propriétés de dureté et de résistance à l'abrasion inhérentes au matériau constituant ladite matrice.

Le matériau composite selon l'invention peut être utilisé avantageusement comme revêtement sur un substrat.

10 Un revêtement constitué par un matériau composite selon l'invention peut être déposé par voie électrolytique sur le substrat à traiter.

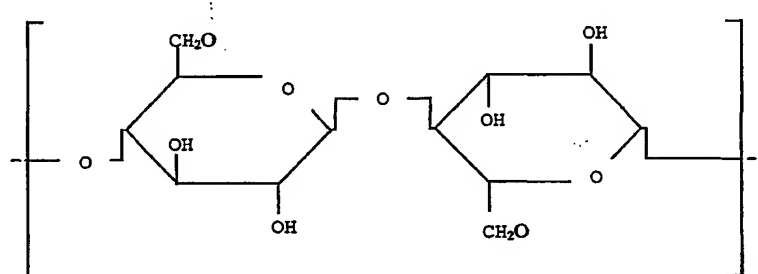
Le procédé de dépôt sur un substrat d'un revêtement constitué par le matériau composite selon l'invention  
15 consiste à effectuer un dépôt électrolytique en utilisant une solution de précurseurs de la matrice métallique du revêtement. Il est caractérisé en ce que la solution de précurseurs contient en outre des particules de talc en suspension, lesdites particules de talc ayant été au  
20 préalable modifiées en surface par adsorption irréversible d'un composé dérivé de cellulose par remplacement de tout ou partie des groupes hydroxyles.

Dans un mode de réalisation, le procédé de dépôt est mis en œuvre par voie chimique, par mise en contact de la  
25 surface du substrat à revêtir avec la solution contenant les précurseurs de la matrice métallique, les particules de talc modifiées, ainsi qu'un composé agissant comme catalyseur pour l'oxydo-réduction des précurseurs de la matrice métallique du revêtement.

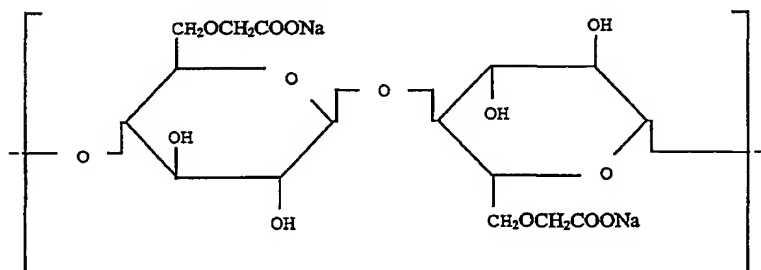
30 Dans un autre mode de réalisation, le procédé de dépôt est mis en œuvre par voie électrochimique dans une cellule électrochimique dans laquelle ledit substrat à revêtir constitue la cathode et l'électrolyte est une solution de précurseurs de la matrice métallique du revêtement contenant  
35 en outre les particules de talc modifiées.

Comme exemple de composé dérivé de cellulose (désigné ci-après par CDC), on peut citer la carboxyméthylcellulose (CMC) et le guar.

La CMC est un éther cellulosique résultant de la réaction de l'alcali-cellulose et du monoacétate de sodium. Une partie des groupements hydroxyles de la cellulose sont remplacés par des groupes carboxyméthyle de sodium  
 5 (-CH<sub>2</sub>COONa). Les formules respectives de l'unité récurrente de la cellulose et de l'unité récurrente de la CMC sont représentées ci-dessous.



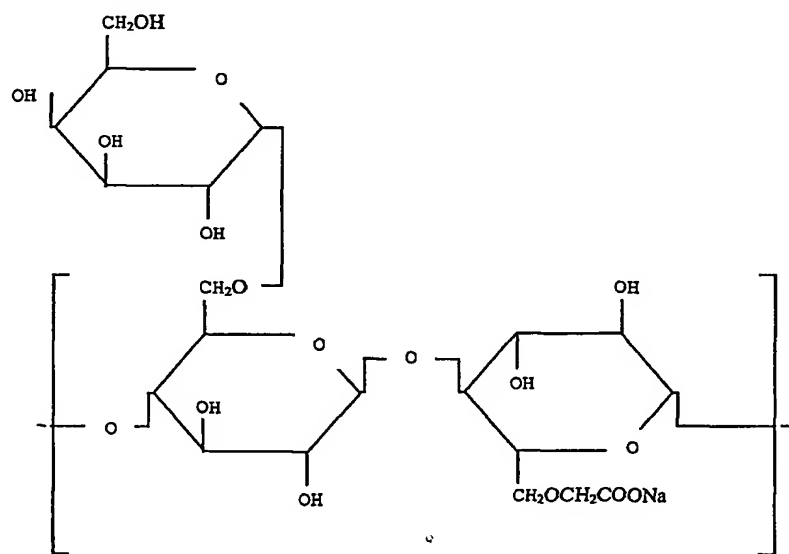
Structure de la cellulose

Structure idéale de la carboxyméthylcellulose de sodium  
(degré de substitution DS=1.0)

La CMC peut présenter des degrés de substitution différents. Le degré de substitution DS est égal à 3 en théorie. Dans la pratique, le DS est nettement inférieur à 3. Les CMC du commerce présentent des DS allant de 0,6 à 0,95. La dissolution de la CMC dans l'eau provoque une ionisation des  
 15 groupes carboxyméthylcellulose, ce qui donne à la macromolécule de CMC une charge négative. Lorsqu'une solution aqueuse contient une CMC faiblement substituée, plus hydrophobe, elle présente un caractère thixotrope. Lorsqu'une solution aqueuse contient une CMC fortement substituée, elle présente  
 20 un caractère pseudoplastique.

La viscosité du milieu aqueux dans lequel la CMC est dissoute dépend de la longueur de la macromolécule de CMC, c'est-à-dire du nombre unités d'anhydroglucose et de la concentration micellaire critique. Les CMC du commerce  
 5 permettent de couvrir une gamme de viscosité assez large (10 à 9000 mPa.s) en fonction de la longueur de la chaîne et de la concentration.

Un guar est un composé cellulosique dans lequel certains groupements hydroxyles (-OH) d'un cycle cellulosique  
 10 sont substitués par des groupes hydroxyglucoses. Dans ce cas la possibilité de substitution sur une longueur de chaîne donnée est beaucoup plus faible que dans le cas de la CMC. Les degrés de substitution du guar sont voisins de 0.1. La formule de l'unité récurrente du guar est représentée ci-  
 15 dessous.



Structure idéale du guar

Le procédé de traitement des particules de talc par le composé dérivé de la cellulose (CDC) comprend les étapes  
 20 suivantes :

1. Préparation d'une solution mère aqueuse de CDC (20 à 80 g.L<sup>-1</sup>)

2. préparation d'une pâte à partir d'eau déminéralisée (100ml), de talc (50-150g) et de CDC (2-10g) introduit à partir de la solution mère de CDC, en homogénéisant par agitation mécanique (10-20mn)
- 5 3. évaporation complète de la phase aqueuse de la pâte dans une étuve (50-90°C) jusqu'à l'obtention d'un solide déhydraté
4. désagglomération du solide déhydraté afin d'obtenir des particules de talc traité ayant une granulométrie  
10 identique à celle de la poudre de talc initiale.
5. premier cycle lavage à l'eau déminéralisée, une centrifugation pour séparer les particules de talc, évaporation de l'eau à l'étuve et désagglomération
6. second cycle lavage / centrifugation / évaporation /  
15 désagglomération dans les mêmes conditions
7. tamisage.

L'addition à l'électrolyte de particules de talc non traitées a été envisagée. Mais il est apparu que, compte tenu du caractère fortement hydrophobe du talc, la mise en  
20 suspension sans précaution dans le milieu aqueux qui constitue l'électrolyte provoque la formation d'agglomérats et de mousse. La concentration efficace en talc dans la suspension est alors très faible et la quantité de talc dans le revêtement obtenu est insuffisante pour conférer de réelles  
25 propriétés de lubrification. L'addition d'agents mouillants connus a été testée et elle limite la formation de mousse et l'agglomération de particules de talc en absence d'agitation. Ces suspensions ne peuvent être utilisées dans des conditions habituelles de dépôt puisqu'elle ne peuvent  
30 être agitées au risque de piéger de l'air et de bloquer ainsi une partie du talc dans la mousse formée. L'addition d'un agent mouillant classique présente en outre l'inconvénient de modifier les caractéristiques de la matrice du revêtement si le mouillant est en excès par  
35 rapport à la quantité de particules en suspension.

Les inventeurs ont finalement trouvé que la modification préliminaire des particules de talc à l'aide d'un



composé cellulosique dans lequel au moins une partie des groupes OH sont substitués permettait de remédier à ces problèmes.

Les particules de talc ont de préférence une dimension  
5 moyenne inférieure à 15  $\mu\text{m}$ .

Les précurseurs de la matrice métallique sont choisis parmi les composés ioniques, complexés ou non, réductibles en solution par voie chimique ou par apport d'électrons. A titre d'exemple, on peut citer les sels tels que les  
10 chlorures, les sulfates, les sulfamates, ainsi que les complexes tels que les citrates et les acétates.

La solution de précurseurs contient en outre un ou plusieurs composés permettant d'ajuster le pH à la valeur souhaitée, ainsi que les particules de talc modifié.

15 Lorsqu'un revêtement comprenant une matrice de nickel est déposé par voie électrochimique, l'électrolyte est une solution contenant au moins un sel de nickel choisi parmi le sulfate de nickel et le chlorure de nickel, un agent régulateur du pH et un électrolyte support. Un régulateur de  
20 pH particulièrement préféré est l'acide borique ; à pH 4.5, il forme un complexe avec le nickel en libérant un  $\text{H}^+$  et il équilibre ainsi la réduction des ions  $\text{H}^+$  à la cathode. Comme exemple d'électrolyte support, on peut citer par exemple le sulfate de sodium, le sulfate de magnésium et le bromure de  
25 sodium.

Lorsqu'un revêtement comprenant une matrice de nickel-phosphore est déposé par voie électrochimique, on peut utiliser un électrolyte contenant au moins un sel de nickel choisi parmi le sulfate et le chlorure de nickel, un agent  
30 régulateur de pH, un précurseur de phosphore et un électrolyte support.  $\text{H}_3\text{PO}_3$  est avantageusement choisi précurseur de phosphore. Le régulateur de pH peut être choisi parmi  $\text{H}_3\text{PO}_4$  et  $\text{H}_3\text{BO}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  étant particulièrement préféré. Comme exemple d'électrolyte support, on peut citer par exemple le sulfate  
35 de sodium, le sulfate de magnésium et le bromure de sodium.

Lorsqu'un revêtement comprenant une matrice de zinc-nickel est déposé par voie électrochimique, on peut utiliser des électrolytes basiques ou acides contenant au moins un

sel de nickel choisi parmi le sulfate et le chlorure de nickel, au moins un oxyde de zinc ou un sel de zinc tel que le chlorure de zinc, un complexant du type amine, et un électrolyte support tel que par exemple KCl.

5 Le procédé est mis en œuvre dans les conditions habituelles des dépôts électrochimiques. La durée de l'électrolyse dépend notamment de l'épaisseur souhaitée pour le revêtement. La température dans la cellule électrochimique est avantageusement comprise entre 0°C et 90°C et la densité  
10 de courant appliquée à la cellule est comprise entre 0,1 et 10 A.dm<sup>-2</sup>. On utilise de préférence une cellule électrochimique dans laquelle l'anode est du type anode soluble, constituée par le métal à déposer.

Le substrat peut être constitué par un matériau  
15 intrinsèquement conducteur (par exemple un métal ou un alliage) utilisé à l'état massif ou sous forme de revêtement sur un support quelconque. Le substrat peut en outre être constitué par un matériau isolant ou semi-conducteur (par exemple un polymère ou une céramique) dont la surface à  
20 traiter a été rendue conductrice par une étape préliminaire de métallisation.

Les propriétés mécaniques des revêtements composites ont été testées avec un tribomètre du type pion-disque dans lequel le pion (qui constitue le corps antagoniste) est une  
25 bille d'acier 100C6 qui a une dureté de 1000 Hv. Lorsque l'on utilise un disque constitué uniquement de nickel, l'adhérence du nickel sur l'acier se manifeste par un coefficient de frottement élevé et un taux d'usure important de la bille d'acier. Lorsque le disque utilisé est constitué  
30 par un matériau composite nickel-talc selon l'invention, le coefficient de frottement et le taux d'usure sont fortement diminués.

La présente invention est décrite plus en détails par les exemples suivants, auxquels elle n'est cependant pas  
35 limitée.

**Exemple 1**Préparation de particules de talc modifiées

On a préparé des particules de talc modifiées à l'aide de 3 échantillons de carboxyméthylcellulose (CMC), dont les caractéristiques (degré de substitution qui provoque la charge, et viscosité qui dépend de la longueur de chaîne) sont données dans le tableau ci-dessous.

Référence	Degré de substitution	Viscosité
21901	0,78	15-50 mPa.s (sol. A 4% massique)
21900	0,79	500-2500 mPa.s (sol. A 4% massique)
21903	0,92	700-1500 mPa.s (sol. A 1% massique)

Le traitement a été effectué dans les conditions suivantes :

- préparation d'une solution mère aqueuse de CMC à 50 g/l
- préparation d'une pâte en dispersant 100 g de talc dans 100 ml d'une solution obtenue par addition de 5 g de CMC à de l' eau déminéralisée, et homogénéisation par agitation mécanique pendant 15 min
- évaporation complète de la phase aqueuse de la pâte dans une étuve à 80°C jusqu'à l'obtention d'un solide déhydraté
- désagglomération du solide déhydraté afin d'obtenir des particules de talc traité de granulométrie identique à celle de la poudre initiale.
- premier cycle comprenant un lavage à l'eau déminéralisée, une centrifugation pour séparer les particules de talc, une évaporation de l'eau à l'étuve à 80°C et une désagglomération

6. second cycle lavage / centrifugation / évaporation / désagglomération dans les mêmes conditions
7. tamisage.

### Exemple 2

#### 5 Revêtement composite nickel/talc.

Le revêtement a été préparé dans une cellule électrochimique constituée par une anode de nickel de 4 cm<sup>2</sup> et une cathode de cuivre de 1,762 cm<sup>2</sup> sur laquelle le dépôt est effectué.

- 10 La cellule électrochimique contient un électrolyte ayant un pH de 4,5 et la composition suivante :

• NiSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O	280 g.l <sup>-1</sup>
• NiCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	30 g.l <sup>-1</sup>
• H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	45 g.l <sup>-1</sup>
15 • Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	50 g.l <sup>-1</sup>
• Talc (réf. 21901 de l'exemple 1)	100 g.l <sup>-1</sup>

Le dépôt est effectué en maintenant l'électrolyte à une température de 55°C sous une densité de courant de 2,5 A.dm<sup>-2</sup>, pendant une durée de 1h30.

- 20 Une analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) du revêtement obtenu montre que les feuillets de talc incorporés à la matrice métallique sont perpendiculaires à la surface du substrat. L'analyse chimique qualitative par EDX de la surface du revêtement composite fait apparaître
- 25 les pics caractéristiques du carbone présent sur les particules. Une analyse par spectrométrie infrarouge en réflexion diffuse met en évidence les bandes de vibrations des groupements cellulosique de la CMC et des bandes propres au talc.

### Exemple 3

#### 30 Revêtement composite NiP/talc

Dans une cellule électrochimique analogue à celle utilisée dans l'exemple 2, on a introduit un électrolyte dont le pH = 2 qui a la composition suivante :

• NiSO <sub>4</sub> , 6H <sub>2</sub> O	210 g.l <sup>-1</sup>
35 • NiCl <sub>2</sub> , 6H <sub>2</sub> O	60 g.l <sup>-1</sup>
• H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	45 g.l <sup>-1</sup>

- $\text{H}_3\text{PO}_3$  0-15 g.l<sup>-1</sup>
- $\text{Na}_2\text{SO}_4$  50 g.l<sup>-1</sup>
- Talc (réf. 21900 de l'exemple 1) 100 g.l<sup>-1</sup>

Le dépôt est effectué en maintenant l'électrolyte à une  
5 température de 80°C, pendant une durée de 45 min.

Plusieurs échantillons ont ainsi été préparés en  
faisant varier la densité de courant. Le tableau ci-dessous  
indique la vitesse de dépôt constatée (directement liée à  
l'épaisseur du dépôt obtenu) en fonction de la densité de  
10 courant appliquée.

I (A.dm <sup>-2</sup> )	Vitesse de dépôt (µm.h <sup>-1</sup> )
10	77,3
5	40
3	23
2	15
1	8
0,5	4

Comme pour le revêtement à matrice de nickel pur de  
l'exemple 2, l'analyse par MEB du revêtement obtenu montre  
15 la présence des feuillets de talc incorporés à la matrice  
métallique, l'analyse chimique qualitative par EDX de la  
surface du revêtement composite fait apparaître les pics  
caractéristiques du carbone présent sur les particules. La  
présence de celui-ci sous forme de groupements celluloseux  
20 caractéristiques de la CMC est confirmée par l'analyse par  
spectrométrie infrarouge en réflexion diffuse.

#### Exemple 4

##### Revêtement composite Zn-Ni/talc

Dans une cellule électrochimique analogue à celle  
25 utilisée dans l'exemple 2, on a introduit un électrolyte  
dont le pH = 2 qui a la composition suivante :

- $\text{ZnCl}_2$  93,7 g.l<sup>-1</sup>
- $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$  9,3 g.l<sup>-1</sup>
- $\text{KCl}$  200 g.l<sup>-1</sup>
- 30 • Talc (Réf. 21903 de l'exemple 1) 100 g.l<sup>-1</sup>

Le dépôt est effectué en maintenant l'électrolyte à une température de 55°C sous une densité de courant de 5 A.dm<sup>-2</sup>, pendant une durée de 12 minutes.

Des analyses analogues à celles effectuées pour  
5 l'exemple 3 ont donné des résultats analogues, montrant la présence de groupements cellulosiques dans le matériau du revêtement.

### Revendications

1. Matériau composite comprenant une matrice métallique au sein de laquelle sont réparties des particules de talc en feuillets, caractérisé en ce que les particules  
5 de talc portent à leur surface un composé dérivé de cellulose, fixé par remplacement de tout ou partie des groupes hydroxyles.

2. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que la matrice métallique est constituée  
10 par un métal choisi parmi Fe, Co, Ni, Mn, Cr, Cu, W, Mo, Zn, Au, Ag, Pb, Sn, par un composé intermétallique ou un alliage de plusieurs métaux choisis parmi les métaux précités, ou par un alliage d'un ou plusieurs desdits métaux avec un métalloïde.

3. Matériau composite selon la revendication 2, caractérisé en ce que la matrice métallique est constituée  
15 par du nickel, un alliage métallique de nickel avec d'autres métaux, ou un alliage de nickel avec un métalloïde.

4. Matériau composite selon la revendication 1, caractérisé en ce que les particules de talc ont une  
20 dimension moyenne inférieure à 15  $\mu\text{m}$ .

5. Substrat portant un revêtement lubrifiant, caractérisé en ce que ledit revêtement est constitué par un matériau composite selon l'une des revendications 1 à 4.

6. Substrat selon la revendication 5, caractérisé en  
25 ce qu'il est constitué par un matériau intrinsèquement conducteur.

7. Substrat selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il est constitué par un matériau isolant ou semi-  
30 conducteur dont la surface à traiter a été rendue conductrice par une étape préliminaire de métallisation.

8. Procédé de dépôt sur un substrat d'un revêtement constitué par un matériau composite comprenant une matrice métallique au sein de laquelle sont réparties des particules  
35 de talc en feuillets, consistant à effectuer un dépôt électrolytique en utilisant une solution de précurseurs de la matrice métallique du revêtement, caractérisé en ce que la solution de précurseurs contient en outre des particules

de talc en suspension, lesdites particules de talc ayant été au préalable modifiées en surface par adsorption irréversible d'un composé dérivé de cellulose par remplacement de tout ou partie des groupes hydroxyles.

5        9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre par voie chimique, par mise en contact de la surface du substrat à revêtir avec la solution contenant les précurseurs de la matrice métallique, les  
10        particules de talc modifiées, ainsi qu'un composé agissant comme catalyseur pour l'oxydo-réduction des précurseurs de la matrice métallique du revêtement.

10. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce qu'il est mis en œuvre par voie électrochimique dans une cellule électrochimique dans laquelle ledit substrat à  
15        revêtir constitue la cathode et l'électrolyte est une solution de précurseurs de la matrice métallique du revêtement contenant en outre les particules de talc modifiées.

11. Procédé selon la revendication 10, caractérisé en ce que l'anode de la cellule électrochimique est constituée  
20        par le métal formant la matrice.

12. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le composé dérivé de cellulose est choisi parmi la carboxyméthylcellulose (CMC) et le guar.

13. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en  
25        ce que les précurseurs de la matrice métallique sont choisis parmi les composés ioniques, complexés ou non, réductibles en solution par voie chimique ou par apport d'électrons.

14. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que le traitement des particules de talc par le composé  
30        dérivé de la cellulose (CDC) comprend les étapes suivantes :

- Préparation d'une solution mère aqueuse de CDC (20 à 80 g.L<sup>-1</sup>) ;
- préparation d'une pâte à partir d'eau déminéralisée (100ml), de talc (50-150g) et de CDC (2-10g) introduit à  
35        partir de la solution mère de CDC, en homogénéisant par agitation mécanique (10-20mn) ;



- évaporation complète de la phase aqueuse de la pâte dans une étuve (50-90°C) jusqu'à l'obtention d'un solide déhydraté ;
- désagglomération du solide déhydraté afin d'obtenir des particules de talc traité ayant une granulométrie  
5 identique à celle de la poudre de talc initiale ;
- premier cycle lavage à l'eau déminéralisée, une centrifugation pour séparer les particules de talc, évaporation de l'eau à l'étuve et désagglomération ;
- 10 - second cycle lavage / centrifugation / évaporation / désagglomération dans les mêmes conditions ;
- tamisage.